

CLIPPEDIMAGE= JP408120264A

PAT-NO: JP408120264A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 08120264 A

TITLE: CERIUM-ACTIVATED BARIUM FLUORIDE HALIDE PHOSPHOR AND
RADIATION IMAGE
CONVERSION PANEL

PUBN-DATE: May 14, 1996

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

HASEGAWA, KAZUHIRO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

FUJI PHOTO FILM CO LTD

N/A

APPL-NO: JP06281267

APPL-DATE: October 20, 1994

INT-CL_(IPC): C09K011/61; G21K004/00

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a cerium-activated barium fluoride halide phosphor exhibiting a high intensity of photo-stimulated luminescence by improving a cerium-activated barium fluoride halide phosphor.

CONSTITUTION: Crystals of a tetradecahedral cerium-activated barium fluoride halide phosphor precursor represented by the formula (M<SP>11</SP> is Mg, Ca, or Sr; X is Cl, Br, or I; M<SP>1</SP> is Li, Na, K, Rb, or Cs; Me is Fe, V, or Al; $0 \leq x \leq 0.5$; $0 < a \leq 0.05$; $0 < b \leq 0.005$; and $0 < c \leq 0.2$) are precipitated by dissolving $\text{BaX}_{<SB>2</SB>}$ (and optionally further $\text{CaX}_{<SB>2</SB>}$, $\text{SrX}_{<SB>2</SB>}$, etc.), $\text{CeX}_{<SB>3</SB>}$, a water-sol. salt of Fe, V or Al, an alkali metal halide, etc., in water to give an aq. soln. contg. 1.4mol/l $\text{BaX}_{<SB>2</SB>}$ and adding an aq. soln. of an inorg. fluoride to the above-obtd. soln., at 20-100°C. The crystals are separated, washed, dried, mixed with a sintering inhibitor, and baked at 400-1,300°C for 0.5-12hr. The obtd. objective photostimulable phosphor is mixed with a binder in a solvent to give a coating soln. which is applied to the surface of a substrate and dried to give a radiation image conversion panel.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-120264

(43) 公開日 平成8年(1996)5月14日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 11/61	C P F	9280-4H		
G 2 1 K 4/00	M			

審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平6-281267

(22) 出願日 平成6年(1994)10月20日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 長谷川 和弘

神奈川県足柄上郡開成町宮台798番地 富
士写真フイルム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 柳川 泰男

(54) 【発明の名称】 セリウム付活弗化ハロゲン化バリウム系蛍光体および放射線像変換パネル

(57) 【要約】

【目的】 高輝度の輝尽発光を示し、消去が容易で、かつ残像が少ないセリウム賦活弗化ハロゲン化バリウム系蛍光体およびその蛍光体を利用した放射線像変換パネルを提供する。

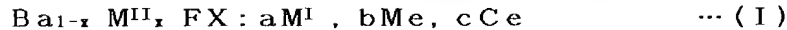
【構成】 $Ba_{1-x}M^{II}_xFX: aM^I, bMe, cCe$ [M^{II} は、Mg、CaもしくはSr; XはCl、BrもしくはI; M^I は、Li、Na、K、RbまたはCs; MeはFe、VまたはAl; $0 \leq x \leq 0.5$, $0 \leq a \leq 0.05$, $0 < b \leq 0.005$, 及び $0 < c \leq 0.2$ の条件を満足する数値] で表わされる鉄、バナジウムまたはアルミニウムが添加されたセリウム付活弗化ハロゲン化バリウム系輝尽性蛍光体、およびこの輝尽性蛍光体を含有する蛍光体層を有する放射線像変換パネル。

1

2

【特許請求の範囲】

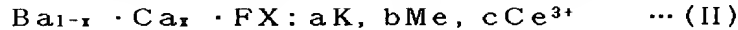
* * 【請求項1】 組成式 (I) :



(ただし、 M^{II} はMg、Ca及びSrからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属を表わし；XはCl、Br及びIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンを表わし； M^{I} は、Li、Na、K、Rb及びCsからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属を表わし、MeはFe、V及びAlからなる※

※群より選ばれる少なくとも一種の金属を表わし、x、a、b及びcは、それぞれ、 $0 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 \leq a \leq 0.05$ 、 $0 < b \leq 0.005$ 及び $0 < c \leq 0.2$ の条件を満足する数値である。)で表わされるセリウム付活弗化ハロゲン化バリウム系蛍光体。

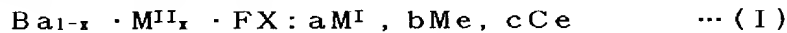
【請求項2】 組成式 (II) :



(ただし、X及びMe、そしてx、a、b及びcはそれぞれ請求項1に記載の意味を有する)で表わされる請求項1に記載されたセリウム付活弗化ハロゲン化バリウム系蛍光体。

10★のいずれかの項に記載されたセリウム付活弗化ハロゲン化バリウム系蛍光体。

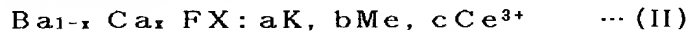
【請求項4】 輝尽性蛍光体を含む蛍光体層を有する放射線像変換パネルにおいて、輝尽性蛍光体が組成式 (I) :



(ただし、 M^{II} はMg、Ca及びSrからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属を表わし；XはCl、Br及びIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンを表わし； M^{I} は、Li、Na、K、Rb及びCsからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属を表わし、MeはFe、V及びAlからなる群より選ばれる少なくとも一種の金属を表わし、x、☆

☆a、b及びcは、それぞれ、 $0 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 \leq a \leq 0.05$ 、 $0 < b \leq 0.005$ 及び $0 < c \leq 0.2$ の条件を満足する数値である。)で表わされるセリウム付活弗化ハロゲン化バリウム系蛍光体であることを特徴とする放射線像変換パネル。

【請求項5】 輝尽性蛍光体が組成式 (II) :



(ただし、X及びMe、そしてx、a、b及びcはそれぞれ請求項4に記載の意味を有する)で表わされるセリウム付活弗化ハロゲン化バリウム系蛍光体である請求項4に記載の放射線像変換パネル。

◆ものである。読み取りを終えた該パネルは、残存する画像の消去が行なわれた後、次の撮影のために備えられる。すなわち、放射線像変換パネルは繰り返し使用することができる。

【請求項6】 セリウム付活弗化ハロゲン化バリウム系蛍光体が14面体形の形状にある請求項4及び5のいずれかの項に記載された放射線像変換パネル。

30【0003】上記の放射線像変換方法によれば、従来の放射線写真フィルムと増感紙との組合せを用いる放射線写真法による場合に比較して、はるかに少ない被曝線量で情報量の豊富な放射線画像を得ることができるという利点がある。さらに、従来の放射線写真法では一回の撮影ごとに放射線写真フィルムを消費するのに対して、この放射線像変換方法では放射線像変換パネルをくり返し使用するので、資源保護、経済効率の面から有利である。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、新規なセリウム付活弗化ハロゲン化バリウム系の輝尽性蛍光体、およびその輝尽性蛍光体を含有する輝尽性蛍光体層を有する放射線像変換パネルに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来の放射線写真法に代わる方法として、たとえば特開昭55-12145号公報に記載されているような輝尽性蛍光体を用いる放射線像変換方法が知られている。この方法は、輝尽性蛍光体を含有する放射線像変換パネル(蓄積性蛍光体シート)を利用するもので、被写体を透過した、あるいは被検体から発せられた放射線を該パネルの輝尽性蛍光体に吸収させ、そのうちに輝尽性蛍光体を可視光線、赤外線などの電磁波(励起光)で時系列的に励起することにより、該輝尽性蛍光体中に蓄積されている放射線エネルギーを蛍光(輝尽発光)として放出させ、この蛍光を光電的に読み取って電気信号を得、次いで得られた電気信号に基づいて被写体あるいは被検体の放射線画像を可視像として再生する◆50

【0004】輝尽性蛍光体は、放射線を照射した後、励起光を照射すると輝尽発光を示す蛍光体であるが、実用上では、波長が400~900nmの範囲にある励起光によって300~500nmの波長範囲の輝尽発光を示す蛍光体が一般的に利用される。従来より放射線像変換パネルに用いられてきた輝尽性蛍光体の例としては、二価ユーロビウム付活アルカリ土類金属ハロゲン化物系蛍光体を挙げることができる。放射線像変換方法に用いられる放射線像変換パネルは、基本構造として、支持体とその表面に設けられた輝尽性蛍光体層とからなるものである。ただし、蛍光体層が自己支持性である場合には必ずしも支持体を必要としない。輝尽性蛍光体層は、通常は輝尽性蛍光体とこれを分散状態で含有支持する結合剤とからなる。ただし、輝尽性蛍光体層としては、蒸着法

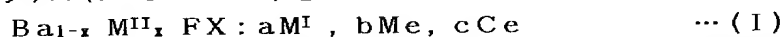
や焼結法によって形成される、結合剤を含まないで輝尽性蛍光体の凝集体のみから構成されるものが知られている。また、輝尽性蛍光体の凝集体の間隙に高分子物質が含浸されている輝尽性蛍光体層を有する放射線像変換パネルも知られている。これらのいずれの蛍光体層でも、輝尽性蛍光体はX線などの放射線を吸収したのち励起光の照射を受けると輝尽発光を示す性質を有するものであるから、被写体を透過したあるいは被検体から発せられた放射線は、その放射線量に比例して放射線像変換パネルの輝尽性蛍光体層に吸収され、パネルには被写体あるいは被検体の放射線像が放射線エネルギーの蓄積像として形成される。この蓄積像は、上記励起光を照射することにより輝尽発光光として放出させることができ、この輝尽発光光を光電的に読み取って電気信号に変換することにより放射線エネルギーの蓄積像を画像化することが可能となる。

【0005】なお、輝尽性蛍光体層の表面（支持体に面していない側の表面）には通常、ポリマーフィルムあるいは無機物の蒸着膜などからなる保護膜が設けられていて、蛍光体層を化学的な変質あるいは物理的な衝撃から

保護している。【0006】これまでに各種の用途において多数の蛍光体が見い出されている。しかし、前記のような輝尽性を示す蛍光体としては、僅かな種類のものが確認されているのみである。従って、実用上に利用できるレベルの輝尽性を示す蛍光体の探索は依然として重要である。

【0007】従来より、X線、電子線、あるいは紫外線などの放射線を照射したのち可視乃至赤外領域の電磁波（励起光）で励起すると、近紫外乃至青色領域に発光（輝尽発光）を示す輝尽性蛍光体として、セリウム付活弗化ハロゲン化バリウム蛍光体（ $\text{BaFX}:\text{Ce}^{3+}$ ；ただし、Xはフ素以外のハロゲンである）が知られている（特開昭55-12145号、特開昭55-84389号公報等）。従ってこの蛍光体は、放射線像変換方法に使用される放射線像変換パネル用の輝尽性蛍光体として使用できるものである。そして、このセリウム付活弗化ハロゲン化バリウム蛍光体はユーロピウム付活弗化ハロゲン化バリウム蛍光体に比べて応答速度が速く、このためセリウム付活弗化ハロゲン化バリウム蛍光体を前記の放射線像変換方法に利用すると、画像情報の読み出しが

速いと利点がある。【0008】西独特許第3834414号公報には、セリウム付活弗化臭化バリウム蛍光体（ $\text{BaFBr}:\text{Ce}^{3+}$ ）を製造する際に弗化ナトリウム（ NaF ）またはヘキサフルオロケイ酸ナトリウム（ Na_2SiF_6 ）を*



（ただし、 M^{II} はMg、Ca及びSrからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属を表わし；XはCl、Br及びIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンを表わし； M^{I} は、Li、Na、K、R※50

*添加してもよいことが記載されているが、該化合物が蛍光体の輝尽発光輝度にどのような影響を及ぼすかについての記述は全くない。また、特開昭58-109897号公報には、ハロゲン化ナトリウムを含有する二価ユーロピウム付活弗化ハロゲン化バリウム蛍光体（ $\text{BaFX} \cdot x\text{NaX}':\text{aEu}^{2+}$ ；ただし、XおよびX'はいずれもCl、BrおよびIのうちの少なくとも一種であり、xおよびaはそれぞれ $0 < x \leq 10^{-1}$ および $0 < a \leq 0.2$ なる条件を満たす数である）が記載されているが、セリウム付活された蛍光体についての記述はない。

【0009】そして、特開平5-300997号公報には、下記組成式：

$\text{BaFX} \cdot a\text{NaX}' \cdot d\text{CsX}'' \cdot e\text{CaX}''' \cdot f\text{SrX}'''' \cdot g\text{CaO} \cdot h\text{SrO}:\text{bCe}^{3+}$
（ただし、XはCl、Br及びIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；X'はBr及びI又はIであり；X''、X'''及びX''''はF、Cl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；a、d、e、f、g及びhは、 $10^{-4} \leq a+d+e+f+g+h \leq 10^{-1}$ の条件を満足する数値であり；そしてbは $10^{-5} \leq b \leq 10^{-2}$ の範囲の数値である。）で表わされる輝尽性を示すセリウム付活弗化ハロゲン化バリウム系蛍光体、およびこの輝尽性蛍光体を含む蛍光体層を有する放射線像変換パネルが記載されている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】上記の放射線像変換方法においては、X線等の放射線による被曝線量を少なくするためにできるだけ高感度であることが望ましく、使用される輝尽性蛍光体はその輝尽発光輝度が少しでも高いことが要求されている。従って、本発明は、そのような要求を満たす新規な輝尽性蛍光体を提供するものである。さらに詳しくは、本発明は、高い輝尽発光強度を示す新規なセリウム付活弗化ハロゲン化バリウム系蛍光体を提供することを目的とする。本発明は特に、上記の特開平5-300997号公報に記載されたセリウム付活弗化ハロゲン化バリウム系蛍光体の改良であって、特に輝尽性蛍光体の消去・残像特性が改良された蛍光体を提供すること、そしてその消去・残像特性が改良された輝尽性蛍光体を含む蛍光体層を有する放射線像変換パネルを提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】

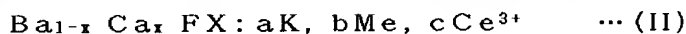
組成式（I）：

*b及びCsからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属を表わし、MeはFe、V及びAlからなる群より選ばれる少なくとも一種の金属を表わし、x、a、b及びcは、それぞれ、 $0 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 \leq a \leq$

5

0.05、 $0 < b \leq 0.005$ 及び $0 < c \leq 0.2$ の条件を満足する数値である。) で表わされるセリウム付活弗化ハロゲン化バリウム系蛍光体、およびこの輝尽性蛍光体を含む蛍光体層を有する放射線像変換パネル。

【0012】上記の組成式 (I) において、得られる輝尽発光の強度レベル及び消去・残像特性を考慮すると、 $0 \leq x \leq 0.3$ 、 $5 \times 10^{-5} \leq a \leq 0.005$ 、 $1 \times 10^{-5} \leq b \leq 0.0005$ 、及び $1 \times 10^{-5} \leq c \leq 0.0$ *



(ただし、X 及び Me、そして x、a、b 及び c はそれぞれ上記の意味を有する) で表わされるセリウム付活弗化ハロゲン化バリウム系蛍光体が挙げられる。

【0014】上記一般式 (II) において、得られる輝尽発光の強度レベル及び消去・残像特性を考慮すると、 $5 \times 10^{-5} \leq a \leq 0.005$ 、 $1 \times 10^{-5} \leq b \leq 0.0005$ および $1 \times 10^{-5} \leq c \leq 0.01$ であることが好ましい。

【0015】本発明の組成式 (I) で表わされるセリウム付活弗化ハロゲン化バリウム系蛍光体は、まずハロゲン化バリウム (所望により更にハロゲン化カルシウム及び/またはハロゲン化ストロンチウム)、セリウム化合物、鉄、バナジウムおよびアルミニウムの塩、所望によりアルカリ金属のハロゲン化物などからなる蛍光体原料の混合物を調製し、次に該蛍光体原料混合物を弱還元性もしくは中性雰囲気下あるいは微量酸素導入雰囲気下で、400乃至1300℃の範囲の温度で0.5乃至10時間焼成することを含む製造法により製造することができる。このセリウム付活弗化ハロゲン化バリウム系蛍光体の製造法の詳しい条件等については、前述の特開平5-300997号公報に記載のセリウム付活弗化ハロゲン化バリウム系蛍光体の製造法を参考にして決めることができる。

【0016】また、特に、本発明のセリウム付活弗化ハロゲン化バリウム系蛍光体で14面体型のものは、下記の工程からなる方法により製造することができる。BaX₂ (所望により、更にCaX₂、SrX₂ など)、CeX₃、Fe、VもしくはAlの水溶性塩、アルカリ金属のハロゲン化物など溶解した水溶液で、BaX₂ 濃度が1.4モル/L以下の水溶液を調製する工程; 上記の水溶液を20~100℃の温度に維持しながら、これに無機弗化物の水溶液を添加して14面体型のセリウム付活弗化ハロゲン化バリウム系蛍光体前駆体結晶の沈殿物を得る工程; 上記の前駆体結晶沈殿物を水溶液から分離する工程; そして、分離した前駆体結晶沈殿物を焼結を避けながら焼成する工程。

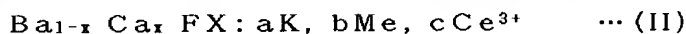
【0017】本発明のセリウム付活弗化ハロゲン化バリウム系蛍光体の製造法として、上記の14面体型のセリウム付活弗化ハロゲン化バリウム系蛍光体の製造法を例にとり、以下に詳しく説明する。

【0018】まず、水系媒体中を用いて弗素化合物以外※50

6

*1であることが好ましい。また、上記セリウム付活弗化ハロゲン化バリウム系蛍光体は14面体型の形状にあることが好ましい。この14面体型のセリウム付活弗化ハロゲン化バリウム系蛍光体は輝尽発光強度が特に高いため、放射線像変換方法 (放射線像記録・再生方法) に用いるのに特に適している。

【0013】上記のセリウム付活弗化ハロゲン化バリウム系蛍光体の代表例として、下記組成式 (II) :



10※の原料化合物を溶解させる。すなわち、BaX₂ (所望により、更にCaX₂、SrX₂ など)、CeX₃、Fe、VもしくはAlの水溶性塩、そしてアルカリ金属のハロゲン化物 (臭化物、塩化物) などを、水系媒体中に入れ、充分に混合し、溶解させて、それらが溶解した水溶液を調製する。このとき、所望により更に、少量の酸、アンモニア、アルコール、水溶性高分子ポリマー、不溶性の金属酸化物微粒子粉体などを添加してもよい。この水溶液 (反応母液) は20~100℃に維持される。

20【0019】次に、この20~100℃に維持し、攪拌下の水溶液に、無機弗化物 (弗化アンモニウム、アルカリ金属の弗化物など) の水溶液をポンプ付きのパイプなどを用いて注入する。この注入は、攪拌が特に激しく実施されている領域部分に行なうのが好ましい。この無機弗化物水溶液の反応母液への注入によって、前記の基本組成式 (I) に該当する14面体型のセリウム付活弗化ハロゲン化バリウム系蛍光体前駆体結晶が沈殿する。

30【0020】次に、上記の蛍光体前駆体結晶を、ろ過、遠心分離などによって溶媒から分離し、メタノールなどによって十分に洗浄し、乾燥する。この乾燥蛍光体前駆体結晶に、アルミナ微粉末、シリカ微粉末 などの焼結防止剤を添加、混合し、結晶表面に焼結防止剤微粉末を均一に付着させる。なお、焼成条件を選ぶことによって焼結防止剤の添加を省略することも可能である。次いで、蛍光体前駆体の結晶を、石英ボート、アルミナルツボ、石英ルツボなどの耐熱性容器に充填し、電気炉の炉芯に入れて焼成を行なう。焼成温度は400~1300℃の範囲が適当であって、500~1000℃の範囲が好ましい。焼成時間は蛍光体原料混合物の充填量、焼成温度および炉からの取出し温度などによっても異なるが、一般には0.5~12時間が適当である。焼成雰囲気としては、窒素ガス雰囲気、アルゴンガス雰囲気などの中性雰囲気、あるいは少量の水素ガスを含有する窒素ガス雰囲気、一酸化炭素を含有する二酸化炭素雰囲気などの弱還元性雰囲気、あるいは微量酸素導入雰囲気が利用される。

40【0021】上記の焼成によって目的の14面体型セリウム付活弗化ハロゲン化バリウム系輝尽性蛍光体を得られる。

【0022】次に、本発明の放射線像変換パネルの製造

法について述べる。本発明の放射線像変換パネルの輝尽性蛍光体層は、上記一般式(1)で表わされるセリウム付活弗化ハロゲン化バリウム系蛍光体を含む層であって、通常は輝尽性蛍光体とこれを分散状態で含有支持する結合剤とからなるものであるが、必要に応じて、結合剤を含まない輝尽性蛍光体の凝集体のみから構成されるもの、あるいは輝尽性蛍光体の凝集体の間に高分子物質が含まれている蛍光体層などでもよい。

【0023】次に、蛍光体層が輝尽性蛍光体とこれを分散状態で含有支持する結合剤とからなる場合を例にとり、本発明の放射線像変換パネルを製造する方法を説明する。

【0024】蛍光体層は、次のような公知の方法により支持体上に形成することができる。まず、輝尽性蛍光体と結合剤とを溶剤に加え、これを十分に混合して、結合剤溶液中に輝尽性蛍光体が均一に分散した塗布液を調製する。塗布液における結合剤と輝尽性蛍光体との混合比は、目的とする放射線像変換パネルの特性、蛍光体の種類などによって異なるが、一般には結合剤と蛍光体との混合比は、1:1乃至1:100(重量比)の範囲から選ばれ、そして特に1:8乃至1:40(重量比)の範囲から選ぶのが好ましい。上記のようにして調製された蛍光体と結合剤とを含有する塗布液を、次に、支持体の表面に均一に塗布することにより塗膜を形成する。この塗布操作は、通常の塗布手段、たとえば、ドクターブレード、ロールコート、ナイフコートなどを用いることにより行なうことができる。

【0025】支持体としては、従来の放射線像変換パネルの支持体として公知の材料から任意に選ぶことができる。公知の放射線像変換パネルにおいて、支持体と蛍光体層の結合を強化するため、あるいは放射線像変換パネルとしての感度もしくは画質(鮮鋭度、粒状性)を向上させるために、蛍光体層が設けられる側の支持体表面にゼラチンなどの高分子物質を塗布して接着性付与層としたり、あるいは二酸化チタンなどの光反射性物質からなる光反射層、もしくはカーボンブラックなどの光吸収性物質からなる光吸収層などを設けることが知られている。本発明において用いられる支持体についても、これらの各種の層を設けることができ、それらの構成は所望の放射線像変換パネルの目的、用途などに応じて任意に選択することができる。さらに特開昭58-200200号公報に記載されているように、得られる画像の鮮鋭度を向上させる目的で、支持体の蛍光体層側の表面(支持体の蛍光体層側の表面に接着性付与層、光反射層または光吸収層などが設けられている場合には、その表面を意味する)には微小凹凸が形成されていてもよい。

【0026】上記のようにして支持体上に塗膜を形成したのち塗膜を乾燥して、支持体上への輝尽性蛍光体層の形成を完了する。蛍光体層の層厚は、目的とする放射線像変換パネルの特性、蛍光体の種類、結合剤と蛍光体と

の混合比などによって異なるが、通常は20 μ m乃至1mmとする。ただし、この層厚は50乃至500 μ mとするのが好ましい。なお、輝尽性蛍光体層は、必ずしも上記のように支持体上に塗布液を直接塗布して形成する必要はなく、たとえば、別に、ガラス板、金属板、プラスチックシートなどのシート上に塗布液を塗布し乾燥することにより蛍光体層を形成したのち、これを、支持体上に押圧するか、あるいは接着剤を用いるなどして支持体と蛍光体層とを接合してもよい。

10 【0027】前述のように、通常は、蛍光体層の上に保護膜が付設される。保護膜には、セルロース誘導体やポリメチルメタクリレートなどのような透明な有機高分子物質を適当な溶媒に溶解して調製した溶液を蛍光体層の上に塗布することで形成されたもの、あるいはポリエチレンテレフタレートなどの有機高分子フィルムや透明なガラス板などの保護膜形成用シートを別に形成して蛍光体層の表面に適当な接着剤を用いて設けたもの、あるいは無機化合物を蒸着などによって蛍光体層上に成膜したものなどが用いられる。また、有機溶媒可溶性のフッ素系樹脂の塗布膜により形成され、パーフルオロオレフィン樹脂粉末もしくはシリコン樹脂粉末を分散、含有させた保護膜であってもよい。

20 【0028】なお、得られる画像の鮮鋭度を向上させることを目的として、本発明の放射線像変換パネルを構成する上記各層の少なくとも一つの層が励起光を吸収し、輝尽発光は吸収しないような着色剤によって着色されていてもよく、独立した着色中間層を設けてもよい(特公昭54-23400号公報参照)。

30 【0029】上記の方法により、支持体上に、一般式(1)のセリウム付活弗化ハロゲン化バリウム系輝尽性蛍光体とこれを分散状態で含有支持する結合剤とからなる蛍光体層が付設されてなる本発明の放射線像変換パネルを製造することができる。

【0030】

【実施例】

〔実施例1〕鉄添加セリウム付活弗化臭化バリウム輝尽性蛍光体の製造

鉄添加セリウム付活弗化臭化バリウム輝尽性蛍光体の前駆体を得るために、まずBaBr₂水溶液(2.5モル/L)1200mL、CeBr₃水溶液(0.2モル/L)7.5mL、水1792.5mL、KBr29.6g、CaBr₂·2H₂O 3.48g、及び硝酸鉄溶液(鉄として1mg/mL)4.2mLからなる反応母液を調製し、4000mLの容積の反応器に入れた。この反応器中の反応母液(BaBr₂濃度が1.0モル/L)を60℃に保温し、直径60mmのスクリュ型攪拌羽根を500rpmで回転させ、反応母液を攪拌した。弗化アンモニウム水溶液(10モル/mL)150mLと水150mLとを混合し、この混合液300mLを、上記の攪拌下に保温している反応母液中にローラー

ポンプを用いて5 mL/分の送液速度で注入し、沈殿物を生成させた。注入の完了後も保温と攪拌を2時間続け、沈殿物の熟成を行なった。次に沈殿物を濾別し、メタノール2 Lで洗浄した。次いで、洗浄した沈殿物を取り出し、120℃で4時間真空乾燥させて、鉄添加セリウム付活弗化臭化バリウム結晶を約330 g得た。得られた結晶を走査型電子顕微鏡で観察したところ、その大部分が14面体の結晶であった。

【0031】上記の結晶に、焼成時の焼結による粒子形状形状の変化や粒子間融着による粒子サイズ分布の変化を防止するために、アルミナの超微粒子粉末を1重量%添加し、ミキサーで充分に攪拌して、結晶表面にアルミナの超微粒子粉末を均一に付着させた。これを100 g取って石英ボートに充填し、チューブ炉を用いて、窒素ガス雰囲気中、850℃で2時間焼成して鉄添加セリウム付活弗化臭化バリウム ($\text{Ba}_{0.99}\text{Ca}_{0.01}\text{FBr} : 0.0002\text{K}, 0.00005\text{Fe}, 0.001\text{Ce}^{3+}$) の輝尽性蛍光体粒子を得た。得られた蛍光体粒子を走査型電子顕微鏡で観察したところ、その大部分が原料結晶と同じく14面体の形状にあった。

【0032】[実施例2] バナジウム添加セリウム付活弗化臭化バリウム輝尽性蛍光体の製造

バナジウム添加セリウム付活弗化臭化バリウム輝尽性蛍光体の前駆体を得るために、最初にBaBr₂ 水溶液 (2.5モル/L) 1200 mL、CeBr₃ 水溶液 (0.2モル/L) 7.5 mL、水1792.5 mL、KBr 29.6 g、CaBr₂ · 2H₂O 3.48 g、及びバナジン酸アンモニウム溶液 (バナジウムとして1 mg/mL) 3.8 mLからなる反応母液を調製し、4000 mLの容積の反応器に入れた。この反応器中の反応母液 (BaBr₂ 濃度が1.0モル/L) を60℃に保温し、直径60 mmのスクリュウ型攪拌羽根を500 rpmにて回転させて、反応母液を攪拌した。上記の反応母液を用いること以外は実施例1と同じ操作を行なうことにより14面体型のバナジウム添加セリウム付活弗化臭化バリウム ($\text{Ba}_{0.99}\text{Ca}_{0.01}\text{FBr} : 0.0002\text{K}, 0.00005\text{V}, 0.001\text{Ce}^{3+}$) の輝尽性蛍光体粒子を得た。

【0033】[実施例3] アルミニウム添加セリウム付活弗化臭化バリウム輝尽性蛍光体の製造

アルミニウム添加セリウム付活弗化臭化バリウム輝尽性蛍光体の前駆体を得るために、先ずBaBr₂ 水溶液 (2.5モル/L) 1200 mL、CeBr₃ 水溶液 (0.2モル/L) 7.5 mL、水1792.5 mL、KBr 29.6 g、CaBr₂ · 2H₂O 3.48 g、及び硝酸アルミニウム溶液 (アルミニウムとして1 mg/mL) 2.0 mLからなる反応母液を調製し、4000 mLの容積の反応器に入れた。この反応器中の反応母液 (BaBr₂ 濃度が1.0モル/L) を60℃に保温し、直径60 mmのスクリュウ型攪拌羽根を500

rpmにて回転させて、反応母液を攪拌した。上の反応母液を用いること以外は実施例1と同じ操作を行なうことにより14面体型のアルミニウム添加セリウム付活弗化臭化バリウム ($\text{Ba}_{0.99}\text{Ca}_{0.01}\text{FBr} : 0.0002\text{K}, 0.00005\text{Al}, 0.001\text{Ce}^{3+}$) の輝尽性蛍光体粒子を得た。

【0034】[比較例1] セリウム付活弗化臭化バリウム輝尽性蛍光体の製造

セリウム付活弗化臭化バリウム輝尽性蛍光体の前駆体を得るために、最初に、BaBr₂ 水溶液 (2.5モル/L) 1200 mL、CeBr₃ 水溶液 (0.2モル/L) 7.5 mL、水1792.5 mL、KBr 29.6 g及びCaBr₂ · 2H₂O 3.48 gからなる反応母液を調製し、4000 mLの容積の反応器に入れた。この反応器中の反応母液 (BaBr₂ 濃度が1.0モル/L) を60℃に保温し、直径60 mmのスクリュウ型攪拌羽根を500 rpmにて回転させて、反応母液を攪拌した。上記の反応母液を用いること以外は実施例1と同じ操作を行なうことにより14面体型の添加セリウム付活弗化臭化バリウム ($\text{Ba}_{0.99}\text{Ca}_{0.01}\text{FBr} : 0.0002\text{K}, 0.001\text{Ce}^{3+}$) の輝尽性蛍光体粒子を得た。

【0035】[蛍光体の評価] 上記の各蛍光体について、感度、消去特性 (消去値)、そして残像値を下記の方法によって求めた。その結果を表1に示す。

【0036】[蛍光体の感度] 蛍光体に80 KV、100 mRのX線を照射したのち、He-Neレーザ光を12.4 J/m²で照射し、その蛍光体からの輝尽発光の発光量を求めて感度レベル値を計算した。なお、表1に示した感度は、蛍光体原器の発光量を100としたときの相対発光量で表わしてある。

[消去特性 (消去値)] 蛍光体に80 KV、100 mRのX線を照射したのち、He-Neレーザ光を12.4 J/m²で照射し、その蛍光体からの輝尽発光の発光量を求めて初期発光量 (初期値) とし、次いでこの蛍光体に白色蛍光灯を40万 lx · sの条件で照射したのち、He-Neレーザ光を12.4 J/m²で照射し、その蛍光体からの輝尽発光の発光量を求めて消去レベル値を得た。なお、表1に示した消去値は、下記の式により計算した値である。

消去値 = 消去レベル値 / 初期値

[残像値] 上記の方法で消去レベル値を求めたのち、その蛍光体を60℃、24時間保温し、次いでHe-Neレーザ光を12.4 J/m²で照射し、その蛍光体からの輝尽発光の発光量を求めて残像レベル値を得た。表1に示した残像値は、下記の式により計算した値である。

残像値 = 残像レベル値 / 初期値

【0037】

【表1】

表 1

発光特性	比較例1	実施例1	実施例2	実施例3
感 度	30	23	23	26
消去値	8.9×10^{-4}	6.5×10^{-4}	4.8×10^{-4}	4.3×10^{-4}
残像値	4.7×10^{-5}	3.6×10^{-5}	2.5×10^{-5}	1.9×10^{-5}

【0038】[実験結果]表1に示した結果から明らかのように、少量の鉄、バナジウム、あるいはアルミニウムを含有する本発明のセリウム付活弗化臭化バリウム系蛍光体(実施例1~3)は、これらを含有しない従来の蛍光体(比較例1)に比べて、感度が同等もしくは高く、また消去が容易で、残像が生成しにくい。

【0039】[実施例4]次に、本発明の放射線像変換パネルを製造例を記載する。

【0040】蛍光体層形成材料として、実施例1で得た鉄添加セリウム付活弗化臭化バリウム系蛍光体356g、ポリウレタン樹脂(住友バイエルウレタン(株)製デスマラック4125)15.8g、ビスフェノールA型エポキシ樹脂2.0gをメチルエチルケトン・トルエン(1:1)混合溶媒に添加し、プロペラミキサーによって分散し、粘度25~30PSの塗布液を調製した。この塗布液をドクターブレードを用いて下塗り付ポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布した後、100℃で15分間乾燥させて、蛍光体層を形成した。

【0041】次に、保護膜形成材料として、フッ素系樹脂:フルオロオレフィン-ビニルエーテル共重合体(旭*

*硝子(株)製ルミフロン LF100)70g、架橋剤:イソシアネート(住友バイエルウレタン(株)製デスモジュール74370)25g、ビスフェノールA型エポキシ樹脂5g、およびシリコン樹脂微粉末(KMP-590、信越化学工業(株)製、粒子径1~2 μ m)10gをトルエン-イソプロピルアルコール(1:1)混合溶媒に添加し、塗布液を作った。この塗布液を上記のようにして予め形成しておいた蛍光体層上にドクターブレードを用いて塗布し、次に120℃で30分間熱処理して熱硬化させるとともに乾燥し、厚さ10 μ mの保護膜を設けた。以上の方法により、放射線像変換パネルを得た。

20 【0042】

【発明の効果】本発明の少量の鉄、バナジウム、あるいはアルミニウムを添加したセリウム付活弗化ハロゲン化バリウム蛍光体は、それらが添加されていない公知のセリウム付活弗化ハロゲン化バリウム蛍光体に比べて、感度が同等もしくは高く、また消去が容易で、残像が生成しにくいとの利点を有する。従って、本発明の蛍光体を用いた放射線像変換パネルは放射線像記録・再生方法において有利に利用することができる。